

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-264082**

(43)Date of publication of application : **26.10.1990**

(51)Int.Cl.

D06N 3/14

D06N 3/14

(21)Application number : **01-082102**

(71)Applicant : **KURARAY CO LTD**

(22)Date of filing : **31.03.1989**

(72)Inventor : **TANAKA JIRO**
TANIGUCHI TOSHIRO

(54) PRODUCTION OF SHEET MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a sheet material having excellent softness and hydrolysis resistance by applying a liquid mixture consisting of a specific polyurethane elastomer, a solvent and specific weight ratios of a specific modified silicone oil and a block copolymer to a fibrous substrate and coagulating the liquid.

CONSTITUTION: A liquid mixture produced by compounding (A) a polyurethane elastomer composed of (i) a polyester diol having a numberaverage molecular weight of 500-4,000 and produced by the polycondensation reaction of 1,9- nonanediol and/or 2-methyl-1,8octanediol and a dicarboxylic acid, (d) an organic diisocyanate and (iii) a chain extender, (B) a silicone oil modified with a polyether. (C) a polyoxyethylene-polyoxypropylene block polymer and (D) a solvent of said elastomer is impregnated and/or applied to a fibrous substrate and coagulated to obtain a leather-like sheet material having improved hydrolysis resistance and flexural resistance and having a spongy structure with excellent smoothness and flexibility. The sum of B and C is 0.5-50wt.% based on A and the weight ratio of B/C is 1/20-5/1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-264082

⑬ Int. Cl.³

D 06 N 3/14

識別記号

1 0 1
1 0 2

庁内整理番号

7365-4F
7365-4F

⑭ 公開 平成2年(1990)10月26日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 シート状物の製造方法

⑯ 特 願 平1-82102

⑰ 出 願 平1(1989)3月31日

⑱ 発 明 者 田 中 次 郎 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑱ 発 明 者 谷 口 俊 郎 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
 ⑲ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
 ⑳ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

シート状物の製造方法

2. 特許請求の範囲

(A) 1,9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1,8-オクタジオールを主成分とするジオールとジカルボン酸との縮合重合によつて得られる数平均分子量500~4,000のポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタンエラストマー、
 (b) ポリエーテル変性シリコンオイル、(c) ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマーおよび(d) 該ポリウレタンエラストマーの溶剤の各成分からなり、(b)成分と(c)成分の合計量が(a)成分に対して0.5~5.0重量%であり、かつ
 (b)成分対(c)成分の重量比が1/20~5/1であるポリウレタンエラストマー組成物を繊維基材に含浸または/および塗布し、該ポリウレタンエラストマーの非溶剤で硬化させることを特徴とするシート状物の製造法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明はシート状物の製造法に関する。

本発明により製造されるシート状物は、良好な平滑性と柔軟性およびドレープ性に優れた組み合わせを呈するスポンジ構造を有しており、耐加水分解性および耐屈曲性に優れる。

〔従来の技術〕

従来、繊維基材にポリウレタンエラストマーを主体とした重合体の溶液を含浸または/および塗布し硬化させて皮革状シート状物とすることは公知である。

1,9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1,8-オクタジオールとジカルボン酸との縮合重合によつて得られたポリエステルジオール(以下、これをPNOAと略記する)、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られたポリエステル系ポリウレタンエラストマーが合成皮革・人造皮革用のコーティング剤含浸剤また

特開平2-264082(2)

は風合調節剤として使用されることが報告されている(特開昭61-185520号公報および特開昭62-22817号公報参照)。

(発明が解決しようとする課題)

PNOA系ポリウレタンは従来のポリエステル系ポリウレタンに比較して硬固速度が遅いため、PNOA系ポリウレタンを用いて従来法を実施した場合には、スポンジ製造の遅れた、平滑性および折れしわ形態の劣った表面を有するシート状物しか得られていない。

また、皮革様シートを製造する場合、通常少なくとも2種類の重合体を訪求して得られた多成分繊維を基材繊維として用い、この繊維にポリウレタンエラストマーを含浸硬化させたのち、該多成分繊維の少なくとも1成分を溶剤処理または分解剤処理により除去して繊維形態を失える操作が行われるが、その際、ポリウレタンエラストマーが形成するスポンジ構造が処理剤の作用により変形することがしばしばみられる。

本発明の目的は、良好な平滑性と柔軟な風合い

を呈するスポンジ構造を有する皮革様シート状物の製造方法を提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明によれば、上記の目的は、(a)1,9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1,8-オクタジオールを主成分とするジオールとジカルボン酸との縮合重合によつて得られる数平均分子量500~4,000のポリエステルジオール、有機ジイソシアネートおよび鎖伸長剤を反応させて得られるポリウレタンエラストマー、(b)ポリエーテル変性シリコンオイル、(c)ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックコポリマーおよび(d)該ポリウレタンエラストマーの溶剤の各成分からなり、(b)成分と(c)成分の合計量が(a)成分に対して0.5~50重量%であり、かつ(b)成分対(c)成分の重量比が1/20~5/1であるポリウレタンエラストマー組成液を繊維基材に含浸または/および塗布し、該ポリウレタンエラストマーの非溶剤で硬化させることを特徴とするシート状物の製造法を提供することによつて達成される。

上記のポリエステルジオールは1,9-ノナンジオールおよび/または2-メチル-1,8-オクタジオールを主成分とするジオールとジカルボン酸とを常法に従つて縮合重合することによつて製造される。原料のジオールは、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、キシレングリコールなどのジオールを少量含んでいてもよい。ジカルボン酸としては、例えばアジピン酸、ピロリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸などの脂肪族ジカルボン酸；イソフタル酸、テレフタル酸などの芳香族ジカルボン酸などが挙げられ、これらのうちの1種類または任意の2種類以上の組合わせて使用される。ポリエステルジオールは水酸基価から求めた数平均分子量が500~4,000の範囲であるものを用いる。その数平均分子量は900~3,000の範囲であることが好ましい。

本発明で用いられるポリウレタンエラストマーは、上記のポリエステルジオール、有機ジイソシ

アネートおよび鎖伸長剤を常法に従つて所望の割合で反応させることにより製造される。有機ジイソシアネートとしては例えば4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、フェニレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水素トリレンジイソシアネート、水素キシリレンジイソシアネートなどの脂肪族または脂環族ジイソシアネートなどが挙げられ、また鎖伸長剤としては活性水素原子を2個有する化合物、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ヘキサジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、1,4-シクロヘキサジオール、キシレングリコールなどのジオール；エチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、ピペラジン、フェニレンジアミン、トリレンジアミン、イソホロレンジアミンなどのジアミン；ヒド

特開平2-264082(3)

ラジンは、アジピン酸ジヒドロジド、イソフタル酸ジヒドロジドなどのヒドロジドなどが挙げられる。これらの有機ジイソシアネートおよび延伸剤はそれぞれ1種類または2種類以上の組合わせで用いられる。

ポリウレタンエラストマーとしては、そのジメチルホルムアミドの10重量%程度の溶液粘度が30℃で少なくとも1ポイズ、好ましくは2~10ポイズの範囲にあるものを使用するのが望ましい。この溶液粘度が小さいものを使用する場合には、得られるシート状物のスポンジ構造の強度が十分でないか、または耐屈曲疲労性が十分でない。一方、溶液粘度が高すぎるポリウレタンエラストマーは加工性が悪いばかりでなく、シート状物に均一性の良好なスポンジ構造を付与することが難しくなる。また、ポリウレタンエラストマーには他のポリマーが40重量%以下の割合で混合されていてもよい。そのポリマーとしてポリエチレンエーテルグリコールをジオール成分として重合して得られたポリエチレンエーテルポリウレタンエラ

ストマーを、上記のポリウレタンエラストマーに10重量%未満で混合する場合には、非溶剤、特に水を含む炭素酸中で該ポリウレタンエラストマーを凝固する際に、均一な凝固を行うことができるばかりでなく、ポリウレタンエラストマーの染色性を良くし、風合いが柔軟でしつとりした触感のシート状物が得られる。

ポリウレタンエラストマーの溶剤としては、例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシドなどが挙げられるが、ジメチルホルムアミドを使用するのが好ましい。

本発明で用いられるポリウレタンエラストマー組成液はシロキサンとポリオキシアルキレンとの共重合体であるポリエーテル変性シリコーンオイル（以下、これを(b)成分と略称する）とポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロックポリマー（以下、これを(c)成分と略称する）とを特定の割合で含むことが、シート状物に安定なスポンジ構造を付与するうえで必要である。(b)成分と

(c)成分とは重量比で1/20~5/1の範囲である。これ以上に(b)成分の割合が多い場合も、また(c)成分の割合が多い場合も平滑性の良好な多孔質シート状物は得られない。(b)成分と(c)成分とは重量比で1/10~2/1の範囲であることが好ましい。(b)成分としては例えばクリスポンアジスターSD-7（大日本インキ化学工業製）などが挙げられ、また(c)成分としては例えばクリスポンアジスターSD-14（大日本インキ化学工業製）などが挙げられる。(b)成分と(c)成分の合計量はポリウレタンエラストマーに対して0.5~50重量%である。その合計量が0.5重量%よりも少ない場合には、シート状物は良好なスポンジ構造または均一性のスポンジ構造の多孔質とはならない。また、合計量が50重量%よりも多い場合には、シート状物が有するスポンジ構造における隔壁が薄くなり、また隔壁が多孔質に占む割合が多くなり、シート状物は機械的強度、耐屈曲性の低いものとなる。

ポリウレタンエラストマー組成液を含まない、および散布する繊維素材は、天然繊維、再生繊維

または合成繊維からなる繊維構造物である。合成繊維としては、ポリエステル、ポリアミド、ポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリウレタン、ポリウレタンウレタ、ポリ塩化ビニルなどのポリマーを紡糸して得た単一成分の繊維（異形断面系、紡糸または延伸法で得た細線断面を含む）のステابل繊維またはフィラメント繊維；上記ポリマーの物理的または化学的性質の異なる少なくとも2種のポリマーを一つのノズルより吐出紡糸して得た多成分繊維のステابل繊維またはフィラメント繊維；または上記ポリマーの少なくとも1種と他のポリマー、例えばポリステレン、ポリアクリレート、アクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルの共重合体、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニルまたは酢酸ビニル共重合体などの紡糸可能なポリマーの少なくとも1種とを一つのノズルより吐出紡糸して得た多成分繊維のステابل繊維またはフィラメント繊維から繊維構造物を作り、ついで多成分繊維の1成分を除去する方法または分割・分離する方法などによつて

特開平2-264082(4)

多成分繊維を硬化して得た極細繊維またはその繊維束などが挙げられる。これら繊維を織織布、織絡立毛織織布または繊維結合不織布として繊維基材とする。

繊維基材にポリウレタンエラストマー組成液を含浸または／および塗布し、次いでポリウレタンエラストマーの非溶剤により凝固する。ポリウレタンエラストマーの非溶剤として水、または前記のポリウレタンエラストマーの溶剤の水溶液が使用される。該非溶剤としてはジメチルホルムアミドの約20～40％水溶液を用いるのが好ましい。凝固温度はシート状物に形成されるスポンジ構造に影響を与える。凝固温度が高い場合には、全体がゆるやかに凝固するため微細で均一なスポンジ構造となる。一方、凝固温度が低い場合には、表面に緻密なスキン層を形成し、内部はゆつくり凝固することから巨大な均一のスポンジ構造となる。好ましいスポンジ構造を形成させるには凝固温度を約25～75℃の範囲で選定すれば良い。凝固して得られたシート状物は水洗、乾燥することによりシート状物を得る。

よりシート状物を得る。

シート状物の表面がポリウレタンエラストマーの多孔質層で被覆されている場合には、該シート状物に多孔質層表面への着色剤を含む樹脂の塗布、エンボシング、柔軟化処理などの仕上げ処理を行うことにより銀付皮革様シートを得ることができる。またシート状物が繊維基材にポリウレタンエラストマーを含浸しただけのものである場合には、必要に応じてシート状物を厚さ方向に所望の厚さにスライス分割したのち、その少なくとも一面に起毛処理を施し、着色処理し、柔軟化処理して表面を織絡立毛させることによりスエード調皮革様シートを得ることができる。

本発明で得られたシート状物は安定なスポンジ構造を持ち、柔軟性、ドレープ性に優れた風合いを有し、耐屈曲性、耐加水分解性に優れる。また、このシート状物から得られた銀付皮革様シート状物は折れしわ形態、エンボス製の固定性などの外観が良く、またスエード調シート状物は立毛性、風合いとも極めて良好である。これらのシート状

物は縫製加工性、裁断加工性、すき、型押性などに優れたものである。

〔実施例〕

以下に、本発明を実施例で具体的に説明する。なお、実施例中の部および多はことわりのない限り重量部および重量多を表す。

実施例1～3ならびに比較例1および2

1,9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタジオールとの混合物(モル比50/50)とアジピン酸とを組合混合させて得られた数平均分子量2,000のポリエステルジオール、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよび1,4-ブタンジオール(モル比1:6:3、ソフトセグメント比率50.6多、イソシアネート基に基づく当量量4.3多)を反応させて得たポリウレタンエラストマー(濃度10多ジメチルホルムアミド溶液の30℃における溶液粘度3ポイズ)を1.3多ジメチルホルムアミド溶液とし、この溶液にクリスポンアシスターSD-7(前記のとおり、(b)成分)およびクリスポンアシスターSD-14(前

記のとおり、(c)成分)の添加剤混合物((b)成分/(b)成分(重量比)=1/2)をポリウレタンエラストマーに対して60多、35多、15多、3多または0.2多添加して5種類のポリウレタンエラストマー組成液を調製した。

一方、6-ナイロン60部と高流動性ポリエチレン40部を溶融紡糸して得た多成分繊維(6-ナイロンが極細繊維成分)のステープル繊維を用いてウェブを作り、ニードルパンチ結合不織布とした。この結合不織布に上記のポリウレタンエラストマー組成液を含浸、乾燥させたのち、その結合不織布をジメチルホルムアミド30多水溶液(液温度40℃)に浸漬して凝固を行つた。次いで、結合不織布を熱トルエン中で処理して多成分繊維中のポリエチレン成分を溶解除去し、さらに洗浄し、カチオン系処理工分散液で処理して乾燥し、シート状物を得た。シート状物はその表面をサンドペーパーでパフイングし、極細繊維立毛層を形成したスエード調シート状物とした。次いで、このシート状物を青色系金属錯塩染料を用いてワイ

特開平2-264082 (5)

ンス紫色液で染色し、ソーピングし、乾燥し、ブラッシングしてスエード調製品に仕上げた。この製品についての品質を表1に示した。

以下余白

実施例 または 比較例	添加剤量 (対ポリウレタン エラストマー)	製品の 密度 (g/cm ³)	立毛性		風合い		スポンジ構造
			管	能	試	験	
比較例1	60%	0.41	長くてもつれる、 不揃い	反撥性が大きく、 堅い	反撥性が大きく、 堅い	反撥性が大きく、 堅い	製品化まで 潰れた
実施例1	35%	0.39	やや長め、 良好	柔軟性 良好	柔軟性 良好	柔軟性 良好	僅端で均一な 良好
実施例2	15%	0.38	良好	柔軟性 良好	柔軟性 良好	柔軟性 良好	同上
実施例3	3%	0.40	やや短め、 良好	堅が有り 良好	堅が有り 良好	堅が有り 良好	同上
比較例2	0.2%	0.42	短くて少い、 不良	硬くて骨ばりあり	硬くて骨ばりあり	硬くて骨ばりあり	隙間が厚く不 均一

表1から明らかとなり、添加剤量が多い場合には、スポンジ間の隙間が薄くなり、製品化までの過程でスポンジ構造が潰れてしまい、立毛性、風合いとも悪い製品になった。一方、添加剤量が少ない場合には、該添加剤が良好なスポンジ形成性に寄与しないため、スポンジ間の隙間が厚く、不均一なスポンジ構造となり、立毛性および風合いとも悪い製品になった。それらに対して、実施例で得られた製品は微細で均一なスポンジ構造を有しており、立毛性および風合いとも良好であった。

実施例4～6ならびに比較例3および4

実施例1で得られたと同じポリウレタンエラストマーの13%ジメチルホルムアミド溶液に表2に示した重量比率の添加剤混合物をポリウレタンエラストマーに対して20%添加して各々のポリウレタンエラストマー組成液を調製した。

以下余白

表 2	
実施例 または 比較例	ポリウレタンエラストマーに対する添加量
	(b) / (c) 重 量 比
	<div> クリスポンアン スターSD-7 (b)成分 </div> <div> クリスポンアン スターSD-14 (c)成分 </div>
比較例3	0.4 % 19.6 % 0.02
実施例4	1.9 % 18.1 % 0.1
実施例5	10.0 % 10.0 % 1.0
実施例6	13.3 % 6.7 % 2.0
比較例4	17.1 % 2.9 % 6.0

一方、熱水収縮率が少なくとも30%の繊維25デニールのポリエチレンテレフタレート繊維50部と繊維0.9デニールの低収縮率ポリエチレンテレフタレート繊維50部を混練して作ったウェブをユードルパンチで結合処理し、熱水中で収縮処理および熱処理して得た繊維シート(目付285g/m²、厚さ1.4mm、見掛け密度0.20g/cm³)に上記のポリウレタンエラストマー組成液を含浸し、さらにその上に実施例1で得られたと同じポリウレタンエラストマーの15%ジメチルホルムアミド

特開平2-264082(6)

ド溶液に、ポリウレタンエラストマーに対して酸化チタン8%、クリスボンアシスターS D-7(前記のとおり)7%およびクリスボンアシスターS D-14(前記のとおり)14%を添加したポリウレタンエラストマー組成液を塗布して被覆層を形成した。次いで、繊維シートをジメチルホルムアミド25%水溶液(液温度40℃)に浸漬して硬化し、熱水洗浄し、乾燥した。得られたシート状物にポリウレタンエラストマー被覆層表面に実施例1で得られたと同じポリウレタンエラストマーを塗料として調製した白色表面塗布インクをグラビア印刷機でプリントし、エンボシングによりシート状物を銀付調皮革様シート状物に仕上げた。この皮革様シート状物の品質を表3に示した。

以下余白

実施例1において、ポリウレタンエラストマーとして1,9-ノナンジオールと2-メチル-1,8-オクタジオールとの混合物(モル比30/70)とアジピン酸とを縮合重合させて得られた数平均分子量1,500のポリエステルジオール、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートおよびエタレングリコール(モル比1:3:2、ソフトセグメント比率63.2%、イソシアネート基に基づく当量量3.5%)を反応させて得たポリウレタンエラストマー(濃度10%ジメチルホルムアミド溶液の30℃における溶液粘度3ポイズ)を用い、添加剤量を該ポリウレタンエラストマーに対して3%添加して調製したポリウレタンエラストマー組成液を用いる以外は実施例1と同様の操作によりスエード調製品を得た。製品は立毛性、風合いとも極めて良好なものであった。

(発明の効果)

本発明によれば、良好な平滑性と柔軟性およびドレープ性に優れた風合いを呈し、耐屈曲性および耐加水分解性に優れた安定なスポンジ製造を有

表 3		耐屈曲性 (フレクソ -ターによる 100万回屈 曲後)		
実施例 見 掛 または 密度 比較例 (g/cm ³)		折れしわ形態	風 合 い	
比較例3	0.42	小点割れ2 点	ぼきぼき折れ込 み状、 不良	反撥性が大き く硬め
実施例4	0.38	異常なし	細かめの折れしわ、 良好	
実施例5	0.36	"	カーフ調の細く 長い折れしわ、 良好	充実感のある 柔軟性を有し、 ドレープ性 良好
実施例6	0.38	"	細く長い折れしわ、 良好	
比較例4	0.40	小点割れ1 点	ぼきぼき折れ込 み状、 不良	反撥性が大き く硬め

表3から明らかとなり、実施例で得られた皮革様シート状物は風合い、折れしわ形態、エスガース型入り性が良く、かつドレープ性が良好であるために靴用または鞄用の素材として好適であつた。実施例7

する皮革様シート状物が製造される。また製造されたシート状物は耐光変性および低温特性に優れる。このシート状物から得られた銀付皮革様シート状物は折れしわ形態、エンボス型の固定性などの外觀が良く、またスエード調シート状物は立毛性、風合いとも極めて良好である。これらのシート状物は二次加工性、例えば裁断加工性、縫製加工性、すき、型押性などに優れたものである。

特許出願人 株式会社 ク ラ レ
代 理 人 弁 理 士 本 多 堅